

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-281577

(43)Date of publication of application : 12.12.1991

(51)Int.Cl.

C09C 1/30
C08F 2/44

(21)Application number : 02-082499

(71)Applicant : SANSUI KK

(22)Date of filing : 29.03.1990

(72)Inventor : SAKAI MAMORU

(54) SILICA PARTICLE-CONTAINING PLASTIC PIGMENT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a white pigment composition through emulsion polymerization, excellent in opacifying power, heat resistance, polymerization stability and storage stability, thus to be used in paper, coatings, fibers, etc., consisting of fine particles with silica particle constituting the core and a vinyl resin around the core.

CONSTITUTION: The objective pigment is composed of fine particles consisting of a silica particle constituting the core and a vinyl resin around the core. The periphery of each core has a hollow or porous structure. The present composition can be obtained by emulsion polymerization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-281577

⑬ Int. Cl.⁵

C 09 C 1/30
C 08 F 2/44

識別記号

PAQ
MCQ

庁内整理番号

6904-4J
8215-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)12月12日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全11頁)

⑮ 発明の名称 シリカ粒子を含有するプラスチック顔料及びその製法

⑯ 特 願 平2-82499

⑰ 出 願 平2(1990)3月29日

⑱ 発 明 者 界 衛 埼玉県浦和市大字三室3380番地

⑲ 出 願 人 三 水 株 式 会 社 埼玉県大宮市大字染谷750番地

明 細 書

1. 発明の名称

シリカ粒子を含有するプラスチック顔料及びその製法

2. 特許請求の範囲

1. シリカ粒子を芯に含有し、周囲がビニル系樹脂により包まれた組成物

2. シリカ粒子を芯に含有し、周囲が中空または多孔質となって空隙を有し外殻がビニル系樹脂により包まれた微粒子である事を特徴とするプラスチック顔料組成物

3. 乳化重合法を用いて特許請求範囲第1項の組成物を製造する方法

4. 乳化重合法を用いて特許請求範囲第2項の組成物を製造する方法

3. 明細書

〔産業上の利用分野〕

本発明は、紙、塗料、繊維等に利用される白色の顔料を提供する事に関するものである。

〔従来の技術〕

特公昭52-13829号では、ポリエステル樹脂成分とする約30ミクロンの粒子径を有する多孔性プラスチック顔料が提供されているが、粒子径が大きい為に高粘度で粒子の分散安定化を図る必要があり、取扱上困難性を有する欠点があった。特開昭56-32513号または特開昭60-69103号では種に粒子径の小さいカルボン酸系樹脂芯またはアミノ系樹脂芯とビニル系樹脂外殻とで構成される中空粒子を提案している。特開昭63-135409号ではビニル樹脂の芯粒子を溶媒で膨潤させた後外殻を他のビニル樹脂で包有させる中空粒子の方法が提案されている。しかしこれらの中空粒子は100℃以上の加熱さらには150℃以上に加熱されると中空粒子が熔融し、

中空孔が失われ、結果的に隠蔽性が低下さらに透明化し、本来の目的である顔料としての性能を失う欠点を有していた。高分子論文集 Vol 40, NO 10, PP 697-702 (Oct. 1983年)号には、シリカコロイドをヒドロキシプロピルセルロースで乳化し、スチレン単量体を用いてシリカコロイド表面にスチレン樹脂のカプセル化粒子を得る方法が提案されているが、隠蔽性を有する顔料としての機能を備えたものではなかった。特開昭59-71316号ではシランカプリング剤を用いてコロイダルシリカ表面をビニル系樹脂で被覆する組成物が提案されているが中空構造及び隠蔽性を有する顔料としての機能を得るまでには到らなかった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明はシリカ粒子を芯とし、その周囲に少なくとも一層以上好ましくは三層の異なるビニル単量体組成により構成されたビニル系樹脂で包まれた(包有された)微小粒子を乳化重合の手法を用い

外殻に包有樹脂層を乳化重合の手法により形成させ、得られたシリカ粒子含有の樹脂は、粒子径0.1~10ミクロン好ましくは0.3~3ミクロンの粒子径となり水中に分散したプラスチックの顔料となる。必要においては水分を除去すると粉末状のプラスチック顔料となる。粒子の着色を行わない場合は白色顔料である。シリカ芯を水中に分散させるにはシリカ粉末を用いても良いが、コロイダルシリカとよばれる分散溶液はよく知られており本発明には特に好ましい。従来コロイダルシリカ表面をビニル樹脂で包有またはカプセル化しようとの試みが種々行われたが特開昭59-71316号或いは高分子論文集 VOL 40, No 10, PP 697~7202) Oct. 1983号等で述べられている如く、特殊な方法以外通常の乳化重合の手法では単量体のミセル形成がコロイダルシリカ表面に起きず結果的にはコロイダルシリカのビニル樹脂による包有には到らなかった。本発明者の研究の結果、ラジカル性硫酸イオンを乳化剤とし、カルボン酸ビニル単量体による重合化ま

で得られ、シリカ芯周囲が中空又は多孔質空隙状態にする事が出来る。得られた微小粒子は従来知られている中空樹脂粒子に比べ下記の点で優れた効果を発揮する。

- (1) 中空構造に加えシリカ芯の光散乱効果が加わり隠蔽性がさらに向上する。
- (2) 耐熱性に優れ100℃以上の加熱でも、中空層の融着が少なく隠蔽性を消失する事はない。
- (3) 比較的大きな粒子径でも水中での分散安定に優れ経時的な粒子の沈降がない。
- (4) 重合時の安定性に優れ凝集物(ゲル物)の析出や付着が少なく製造が容易である。
- (5) 粉末として得る際のドライスプレー等の強熱乾燥にも耐え、得られた粉末状プラスチック顔料は、水中分散状のそれと比べ隠蔽力の低下が少ない。

〔問題を解決する為の手段〕

本発明はシリカ粒子を水中に分散させその粒子の周囲上に膨潤多孔質または中空の樹脂層を有し

たはカルボン酸ビニル単量体及び他のビニル単量体との共重合化またはビニル単量体での共重合化すると、得られた樹脂は、重合体がコロイダルシリカ粒子を芯とする包有粒子を形成する事が判明した。次に得られたコロイダルシリカを芯とするカルボン酸樹脂包有粒子上に少なくとも一層以上好ましくは二層以上の重合体の外殻層を形成させ、アンモニア又はアルカリ金属又は多価金属又はアミンを用いてカルボン酸の中和を行う事により中空粒子構造又は多孔質空隙構造が得られる事を見出した。こうして得られた本発明のシリカを芯とするビニル樹脂粒子は従来知られている中空樹脂粒子に比べ耐熱性と隠蔽性の点で著しく優れている。その理論的根拠は充分解明されていないが高温に加熱されるとシリカ成分の活性化により包有樹脂の融着を防ぐ効果が発揮されるものと推定される。さらに隠蔽効果向上については、中空構造に加えシリカ芯でも光散乱又は屈折が起き隠蔽性がさらに増大するものと推定される。

本発明の乳化重合手法は乳化剤を除き従来知ら

れた方法を用いる事が出来る。コロイダルシリカ表面上に、カルボン酸系ビニル樹脂又はビニル系樹脂を堆積させるには、基本的には従来知られているノニオン活性剤、アニオン活性剤を用いても良いが臨界ミセル形成濃度(CMC)以下であり好ましくはゼロである。使用上好ましい乳化剤はラジカル性硫酸イオンであり、過硫酸塩類又は硫酸第一鉄等の分解により生ずるラジカル性硫酸イオンである。例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、硫酸第一鉄、ソジウムハイドロサルファイト、ソジウムホルムアルデヒドハイドロサルファイト等である。ラジカル性硫酸イオンは加熱又は低温での環元剤(例えば硫酸第一鉄、ハイドロサルファイト類、アスコルビン酸等)併用により得られる。得られたコロイダルシリカ芯を包有するカルボン酸系樹脂粒子上にさらに外殻層を形成する際も同様従来の活性剤は、CMC以下であり好ましくはラジカル性硫酸イオンによる活性剤を用いると良い。CMC以下で使用出来る活性剤の例としてオクチル(又はノニル)フェ

ノールのエチオンオキサイド(EO)付加物、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルエーテル硫酸エステル塩、スルホコハク酸アルキルエステル塩等の従来公知の活性剤である。

シリカ芯に堆積される(包有する)ビニルカルボン酸単量体の例としては(カッコ内は略記号)、メタクリル酸(Maa)、アクリル酸(Aa)、イタコン酸、モノアルキルイタコン酸エステル、マレン酸、フマル酸、クロトン酸、2-カルボキシエチルアクリル酸エステル等であり、好ましくはメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸等である。これらのカルボン酸ビニル単量体と他の単量体の共重合体も有用であり、共重合に使用出来る他の単量体は、 α 、 β -エチレン性不飽和単量体であり(メタ)アクリル酸エステル(メタクリル酸エステル及びアクリル酸エステルを意味する)類；メチル(M(H)A)、エチル、ブチル(B(H)A)、オクチル(O(H)A)、シクロヘキシル、ベジルのアルキル又はアリルエステル、酢酸ビニル(VA)、ビニルエーテル類；メ

チル、エチル、2-クロロエチル(CEVE)等のアルキル又はハロアルキルエーテル、(メタ)アクリロニトリル((H)AN)、スチレン(ST)、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メタ)クリレート、グリシジル(メタ)クリレート(G(H)A)、スチレンスルホン酸及びその塩、エチレングリコールジ(メタ)クリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート(TMP)、ジビニルベンゼン(DVB)等である。外殻層形成に用いられる単量体は既に述べたシリカ芯表面に堆積させる樹脂の単量体を使う事が出来る。一方外殻層に用いる単量体のカルボン酸単量体の量は、アルカリ中和により水に溶解しない範囲以下でなければならない。好ましくは比較的疎水性の単量体であり例えばメタクリル酸メチル及びスチレン等を主成分とする単量体より一種以上選ばれて重合される重合体又は共重合体である。

シリカ芯周囲に中空層を形成するには、第一の方法としては、シリカ芯にカルボン酸重合体層を形成させ、さらに外殻層形成後に、アンモニア又は、アルカリ金属類又はアミン又は多価金属の水溶液を加えシリカ芯周囲を包有しているカルボン酸樹脂層を中和する事により達成される。中和は室温でもよいが好ましくは、50~95℃に加温された方がカルボン酸中和反応が容易に進行する。中和されたシリカ芯の樹脂粒子層にさらにもう一層の第二の外殻層を形成させても良く、好ましくは第二層及び第三層の外殻形成させる事が性能向上に役立つ場合もある。第二の方法としては、シリカ芯にカルボン酸重合体及び架橋型重合体の共重合体層を形成させ(中和により膨潤化する単量体組成の選択)さらにアルカリ中和し、外殻層を形成させる事により得られる。

重合反応は通常のラジカル触媒により進行する。既に述べたラジカル性硫酸イオン活性剤としての役割も兼用される。例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、

過酸化水素水、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等のパーオキサイド類等であり必要において、レドックス触媒として硫酸第一鉄、ソジウムハイドロサルファイト、ソジウムホルムアルデヒドハイドロサルファイト、アスコルビン酸等も用いられる。重合温度は触媒の分解温度で進行され好ましくは、30~100℃である。

以下実施例でもって詳細な説明を行うが、ここに示す実施例に限定されるものではない。なお実施例に用いられている略記号は前述又は以下に述べるものの()内のものと同一である。

実施例1. コロイダルシリカ粒子周囲を、Maa-MMA共重合体で包有化

重合体番号: 0-180

500mlのカバー付きセパラブルフラスコ反応器に、温度計、攪拌機、環流コンデンサー、ウォーターバス、滴下ロート、窒素封入口を装備した。反応器に脱イオン水 475ml、カタロイドSI-40(コ

ロイダルシリカ、40%固形分、触媒化成工業製品) 7.5gを仕込み、窒素置換し、85℃まで加熱した。過硫酸ナトリウム(NPS)10%水溶液 4gを加え、Maa 6g及びMMA 9gの混合物を滴下ロートを用いて、85℃±1℃で20分間に渡り連続的に手滴下し、さらに45分間85℃±1℃に保持した。30℃以下に冷却し、300メッシュのナイロン布で濾過した。ろ布残渣の凝集物ゼロであり残留単量体は、125ppm(重合率 99.5%以上)、PH 3.5の乳白色外観を有するエマルジョン重合体を得られた。以下特に記載のない限り単位はグラム(g)とした。

実施例2. コロイダルシリカ粒子を除いた Maa-MMA共重合体(参考例)

重合体番号: 0-77

実施例1に於いて下記の組成に変更した事以外は実施例に順じた。

| | |
|----------|-------|
| 脱イオン水 | 450ml |
| NPS(10%) | 4 |
| Maa/MMA | 6/9 |

乳白色の外観を有するエマルジョン重合体を得られた。ろ布残渣の凝集物は、0.2gであった。残留単量体100ppm以下であった。

実施例3. コロイダルシリカ粒子周囲をMMA重合体で包有化

重合番号: 0-181

下記の成分を用いて実施例1に順じて操作した。

| | |
|------------|-----|
| 脱イオン水 | 475 |
| カタロイドSI-40 | 7.5 |
| NPS(10%) | 4 |
| MMA | 15 |

ろ布残渣の凝集物0.05g、残留単量体100ppm以下、PH 6.5の乳白色の外観を有するエマルジョン重合体を得られた。

実施例4. コロイダルシリカ粒子周囲をMaa-MMA共重合体及び、Maa-MMA-BA共重合体で二重に包有化

重合体番号: 0-182

実施例1で得られたエマルジョン重合体(0-180)486.5を反応槽に仕込み80℃まで加熱し、NPS(2%水溶液)38.5を加え、Maa 2.8及びMMA 106.5及びBA 25.8の混合単量体液を連続的に反応槽へ30分間に渡って滴下し、この間 80±2℃で保持した。さらに約35分間80±2℃に保持し熟成した。アンモニア水(25%) 8.5を加え90℃まで15分間を要して加熱した。30℃以下に冷却し、100メッシュのナイロン布を用いて濾過した。ろ布残渣の凝集物 0.1、羽根付着の凝集物 0.2、残留単量体 350ppm、PH 7.9の乳白色の外観を有するエマルジョン重合体を得られた。

実施例5. コロイダルシリカ粒子が重合体により包有化された現象の確認

実施例1~4で得られたエマルジョン重合体及びカタロイドSI-40(コロイダルシリカ)をダイナミック光散乱光度計 DLS-700(ユニオン技研製)に供し動的光散乱法(DLS法)により粒子径測定を行った。結果を表1及び添付の分布グラフチャート

図にまとめた。表1及び分布グラフチャートから考察される事は、(1)0-180及び0-181のコロイダルシリカ粒子のほとんどが消失して重合体に包有化され大きな粒子に生長した事を示し、(2)0-182では、0-180よりさらに粒子径が生長した事を示しており、コロイダルシリカを芯とし、Maa-MMAで包有し、次いでMaa-MMA-BAでさらに包有化及び粒子の巨大化し事を示している。

表1

| | |
|-----------|-----------------|
| 平均粒子径(nm) | カタロイドSI-40 |
| 1(ピークNo) | 19.7nm(約80%) |
| 2(ピークNo) | 119.9nm(約20%) |
| 添付の図面資料 | 第1図 |
| 平均粒子径(nm) | 0-180 |
| 1(ピークNo) | 17.3nm(約1.5%) |
| 2(ピークNo) | 201.9nm(約98.5%) |
| 添付の図面資料 | 第2図 |
| 平均粒子径(nm) | 0-181 |
| 1(ピークNo) | 13.2nm(約1.0%) |
| 2(ピークNo) | 193.6nm(約99.0%) |

てまで加熱した。NPS(22%水溶液)10を加え、脱イオン水70及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(99%以上の純度)0.15及びST250から成る単量体乳化液を滴下ロートを用いて約90分間に渡って連続的に滴下し、この間の反応温度を85℃に保持した。滴下終了後、85℃で約15分間保持し30℃以下に冷却した。100メッシュのナイロン布を用いて濾過した。ろ布残渣の凝集物約0.5、残留単量体420ppm、PH9.5、粘度240cps(センチポイズ)、平均粒子径0.9ミクロンメートル、不揮発分40.2%の乳白色外観を有するエマルジョン重合体を得られた。

実施例7.コロイダルシリカ粒子周囲をMMA共重合体及びMaa-MMA-BA共重合体及び、Maa-MMA-BA共重合体及びST重合体で三重に包有化(非中空型プラスチック顔料)

重合体番号:0-184

実施例3で得られたエマルジョン重合体(0-181)545を反応容器に仕込み、70℃まで加熱した。

| | |
|-----------|---------------|
| 添付の図面資料 | 第3図 |
| 平均粒子径(nm) | 0-182 |
| 1(ピークNo) | 74.3nm(約4%) |
| 2(ピークNo) | 486.3nm(約96%) |
| 添付の図面資料 | 第4図 |
| 平均粒子径(nm) | 0-77(参考例) |
| 1(ピークNo) | 101nm(約90%) |
| 2(ピークNo) | 868.2nm(約10%) |
| 添付の図面資料 | 第5図 |

nm:平均粒子径(ナノメートル、 10^{-9} メートル単位)

()内分布割合

実施例6.コロイダルシリカ粒子周囲をMaa-MMA共重合体及び、Maa-MMA-BA共重合体及びST重合体で三重に包有化(中空型プラスチック顔料)

重合体番号:0-183

実施例4で得られたエマルジョン重合体(0-182)670にアンモニア水(25%)1.5を反応槽に加え85

NPS(22%水溶液)38を添加し、Maa2.8及びMMA106.5及びBA25.8の混合単量体を連続的に約50分間に渡って滴下し、この間の反応温度を70℃に保持し、10分間熟成した。アンモニア水(25%)8を加え85℃まで加熱させた。次いで脱イオン水80及びドデシルベンゼンスルホン酸0.15及びST250から成る単量体乳化液を90分間に渡って連続的に滴下し、この間の反応温度を85℃に保持し、15分間熟成した。30℃以下に冷却し、100メッシュのナイロン布を用いて濾過した。ろ布残渣物0.5、残留単量体150ppm、PH9.4、粘度9cps、平均粒子径0.8ミクロンメートル、不揮発分39.8%の乳白色外観を有するエマルジョン重合体を得られた。

実施例8.隠蔽性及び耐熱性の評価

下記の配合で塗布液を得た。既に公知であり市販されている中空型プラスチック顔料エマルジョン重合体も比較の為に評価対象に加えた。

水20.6

プラスチック顔料(35%) 57.1: 供試するプラスチック顔料エマルジョン固形分を35%に水で調整

A-208 21.3: バインダー剤
三水社製のHMA-BA 主成分のアクリルエマルジョンポリマー、最低成膜温度 3℃、47%固形分

フロラードFC-149(1%水溶液) 1:
湿潤剤、住友スリーエム社製

供試したプラスチック顔料エマルジョン重合体

O-183: 実施例6

O-184: 実施例7

プライマルOP-42: ロームアンドハース社製、コロイダルシリカを芯としない中空型エマルジョン重合体、40%不揮発分

ボンコートPP-1000: 大日本インキ化学工業社製、コロイダルシリカを芯としない中空型プラスチック顔料エマルジョン重合体、45%不揮発分

得られた塗布液を、100ミクロンの透明ポリエステルフィルムにワイヤロッドバーNo8(江藤器機商会社製)を用いて塗布し、室温乾燥させた。試験片の半分を切り取り180℃の乾燥機中で60秒加熱し、耐熱性に供した。隠蔽性を吸光度測定機(島津UV-160、島津製作所社製)520nm波長で測定し、表2にまとめた。

表2

| 重合体番号 | 吸光度(室温) | 吸光度(180℃) |
|---------|----------|---------------|
| O-183 | 2.18 Abs | 0.95 abs(不透明) |
| O-184 | 1.52 | 0.21(やや透明化) |
| OP-42 | 2.03 | 0.07(ほぼ透明化) |
| PP-1000 | 1.85 | 0.05(ほぼ透明化) |

上記の結果から(1)コロイダルシリカ芯の中空型は高い隠蔽性を有し(2)コロイダルシリカ芯は加熱による隠蔽性低下(耐熱性)も少ない事が示されていた。

実施例9. 架橋性単量体を用いた中空型プラスチック顔料エマルジョン重合体

実施例6のST 250を下記の組成に変更し、その他は同一で同一作業を行った。

重合体番号 0-185

ST 244

DVB 6

平均粒子径 1.1ミクロンメートル

重合体番号 0-186

ST 225

GMA 25

平均粒子径 1.4ミクロンメートル

重合体番号 0-187

ST 244

IMP 6

平均粒子径 1.1ミクロンメートル

いずれも、0-183と同様の重合安定性及び隠蔽性、耐熱性が得られた。

実施例10. 他の単量体を共重合させた中空型プラスチック顔料エマルジョン重合体

実施例6の、ST 250を下記の組成に変更し、その他は同一組成、同一操作とした。

重合体番号 0-199 重合体番号 0-188

ST 245 ST 225

CEVE 5 BMA 25

重合体番号 0-189 重合体番号 0-190

ST 245 ST 245

OA 5 AN 5

いずれも、0-188とほぼ同等の結果が得られた。実施例4の、Maa 2.8、MMA 106.5、BA 25.8を下記の組成に変更したところ、0-182とほぼ同様の結果が得られた。

重合体番号 0-191

実施例4の単量体を下記に変更し、次いで実施例6と同じ単量体組成及び同じ操作で得た。

| | |
|-----|-------|
| Maa | 2.8 |
| MMA | 106.5 |
| VA | 12.0 |
| BA | 12.5 |

実施例11. 粉末化及び艶消し塗料としての応用

市販のドライスプレー装置を用いて入口温度 150±5℃、出口温度 50±3℃の条件下で、0-183を粉末化させた。得られた0-183粉末及び、0-183及び酸化チタンを用いて下記の配合で塗料化した。

()内は製造会社名

| | 配合番号 No 1 | 配合番号 No 2 |
|--------------------|-----------|-----------|
| 水 | 235 | 235 |
| トリポリリン酸ソーダ(10%水溶液) | 10 | 10 |
| ボイズ530 (花王) | 2 | 2 |

| | |
|---------------------------------|--------|
| トリポリリン酸ソーダ(10%水溶液) | 10.0 |
| ボイズ530 (花王) | 2.0 |
| ノニボール120 | 2.5 |
| ブラクセルBD(ICI) | 1.0 |
| ノブコ8034(サンノブコ) | 3.0 |
| TiO ₂ JRNC(帝国化工) | 138.0 |
| タルク NSD(日本タルク) | 45.0 |
| CaCO ₃ NS400(日東粉化工業) | 155.0 |
| カオリンクレールN022 | 60.0 |
| 0-183粉末 | — |
| 0-183 | — |
| TiO ₂ JRNC | 24 |
| HEC BG-15(5%)(フジケミカル) | 70 |
| コラクラール PV85(BASF) | 25 |
| 水 | 78 |
| A-208(三水) | 133 |
| CS-12(チッソ) | 16 |
| ノブコ8034 | 2.5 |
| 合 計 | 1000.0 |

| | | |
|---------------------------------|--------|--------|
| ノニボール120(三洋化成工業) | 2.5 | 2.5 |
| ブラクセルBD(ICI) | 1.0 | 1.0 |
| ノブコ8034(サンノブコ) | 3.0 | 3.0 |
| TiO ₂ JRNC(帝国化工) | 138 | 138 |
| タルク NSD(日本タルク) | 45 | 45 |
| CaCO ₃ NS400(日東粉化工業) | 155 | 155 |
| カオリンクレールN022 | 60 | 60 |
| 0-183粉末 | 24 | — |
| 0-183 | — | 60 |
| TiO ₂ JRNC | — | — |
| HEC BG-15(5%)(フジケミカル) | 70 | 70 |
| コラクラール PV85(BASF) | 25 | 25 |
| 水 | 78 | 42 |
| A-208(三水) | 133 | 133 |
| CS-12(チッソ) | 16 | 16 |
| ノブコ8034 | 2.5 | 2.5 |
| 合 計 | 1000.0 | 1000.0 |

配合番号 No 3

| | |
|---|-----|
| 水 | 235 |
|---|-----|

得られた塗料を、JISK-5400に基づいて塗料物性及び隠蔽力等の性能評価を行い下記の、表3にまとめた。

表 3

| 配合番号 | No 1 |
|-------------------------------|-------|
| 固形分(%) | 50.2 |
| PVC(%) | 約70 |
| TiO ₂ の代替率(重量比)(%) | 14.8 |
| 隠蔽率(20℃鏡面光沢度)黒地/白地 | 0.940 |
| 60℃鏡面光沢度 | 2以下 |
| 外観(目視の白色度) | 良好 |
| 配合番号 | No 2 |
| 固形分(%) | 50.2 |
| PVC(%) | 約70 |
| TiO ₂ の代替率(重量比)(%) | 14.8 |
| 隠蔽率(20℃鏡面光沢度)黒地/白地 | 0.942 |
| 60℃鏡面光沢度 | 2以下 |
| 外観(目視の白色度) | 良好 |
| 配合番号 | No 3 |
| 固形分(%) | 50.5 |

| | |
|-------------------------------|------------------------|
| PVC(%) | 約70 |
| TiO ₂ の代替率(重量比)(%) | - |
| 隠蔽率(20℃鏡面光沢度)黒地/白地 | 0.940 |
| 60℃鏡面光沢度 | 2以下 |
| 外観(目視の白色度) | 良好だが№1, №2よりわずかに劣る。 |

上記の結果から、0-183は酸化チタンの一部を代替しても隠蔽性を何ら落す事なく白色度の向上に役立つ。一方、0-183粉末も、0-183とほぼ同等の性能が得られており、粉末化による性能低下はほぼ無視できる程度であった。

〔発明の効果〕

本発明のシリカ粒子芯に、周囲を重合体で包有されたエマルジョン重合体または粉末化重合体は、従来公知のシリカ粒子を包有しない中空エマルジョン重合体とは、本質的にその構成が相違している。結果的な性能は従来公知の中空エマルジョン重合体に比べ隠蔽性、耐熱性、重合安定性に著し

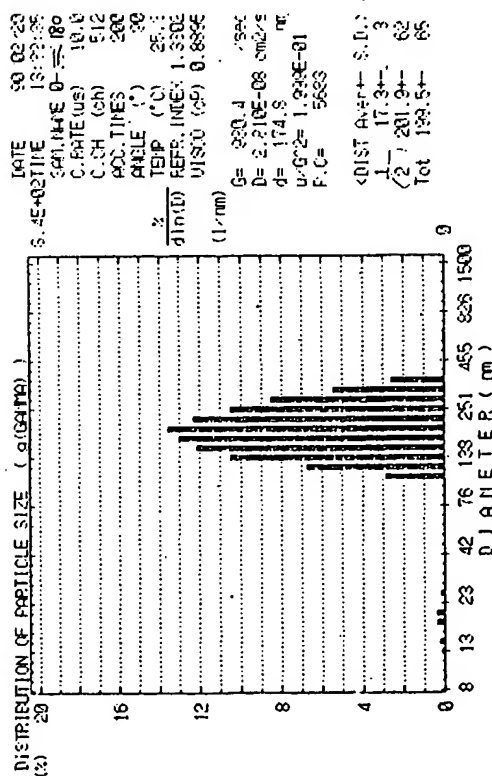
く優っており、貯蔵安定性も優れたプラスチック顔料重合体を提供する事が判明した。

4. 図面の簡単な説明

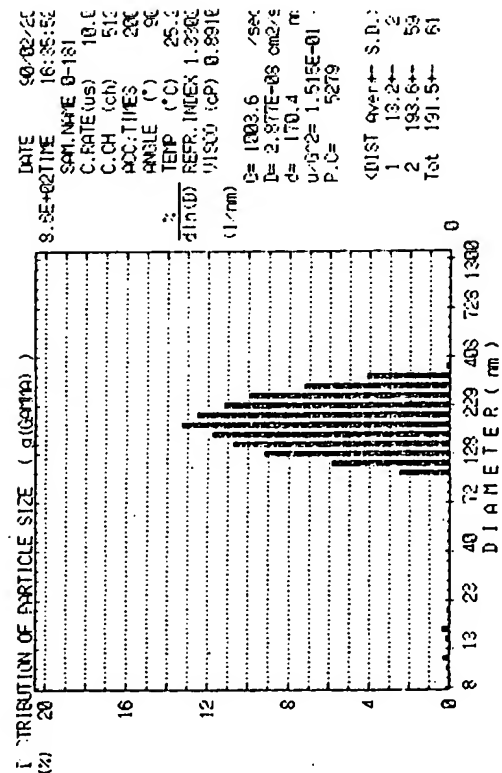
第1図は、芯として用いたコロイダルシリカの粒子分布図、第2図は、実施例1の重合番号0-180の粒子分布図、以下同様に第3図は0-181、第4図は0-182、第5図は0-77の粒子分布図を示す。

特許出願人 三水株式会社

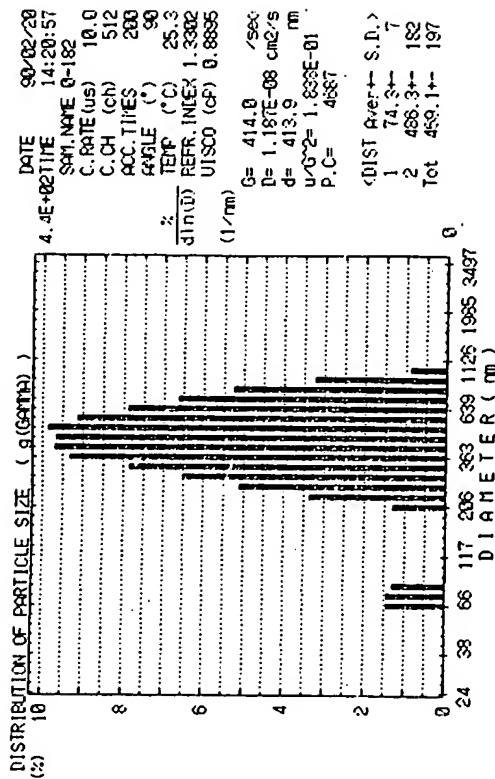
第2図.



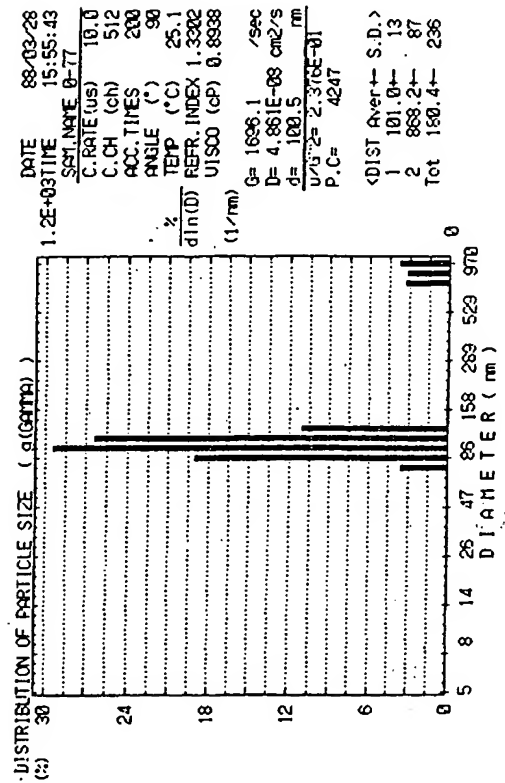
第3図.



第4図



第5図



手続補正書



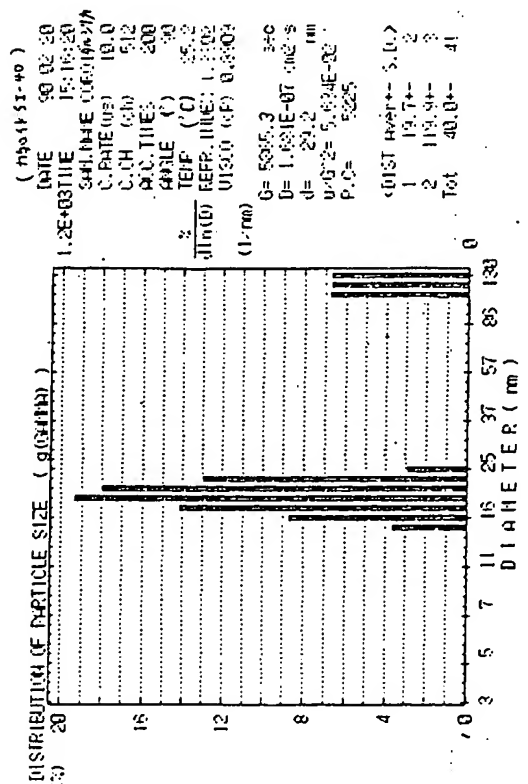
平成2年7月6日

特許庁長官殿

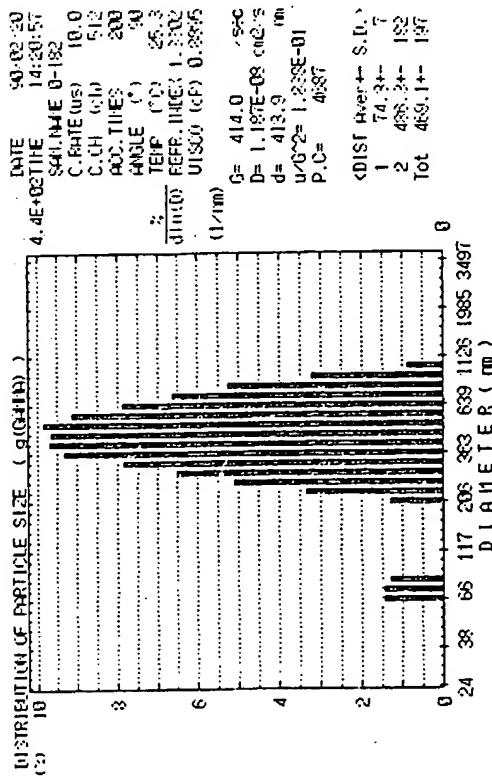
1. 事件の表示 平成2年特許願第82499号
2. 発明の名称 シリカ粒子を含有するプラスチック原料及びその製法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住 所 埼玉県 大宮市 大字 染谷750番地
氏 名 三 水 株 式 会 社
代表者 界 衛
4. 補正命令の日付 平成2年6月26日
5. 補正の対象 明細書の図面の欄
6. 補正の内容 願書に添付した図面を、別紙の通り補正します。



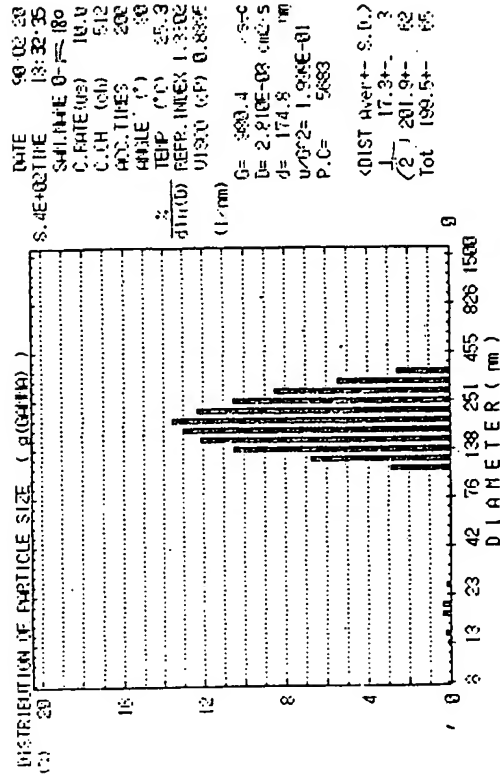
第1図



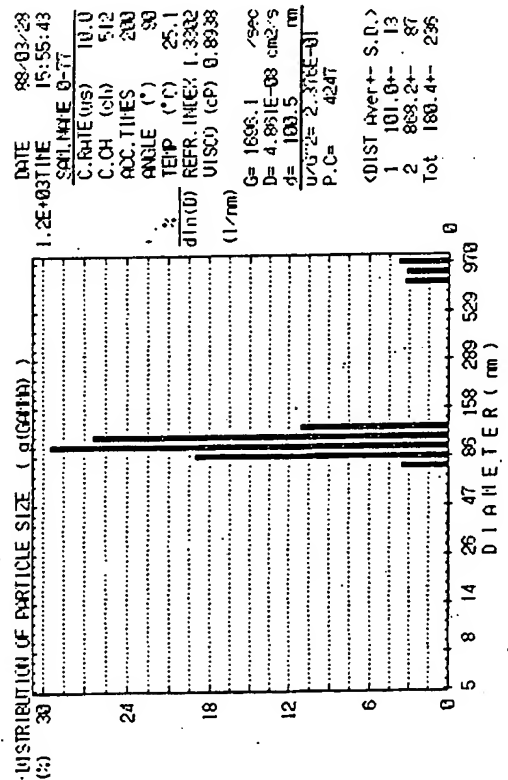
第4図



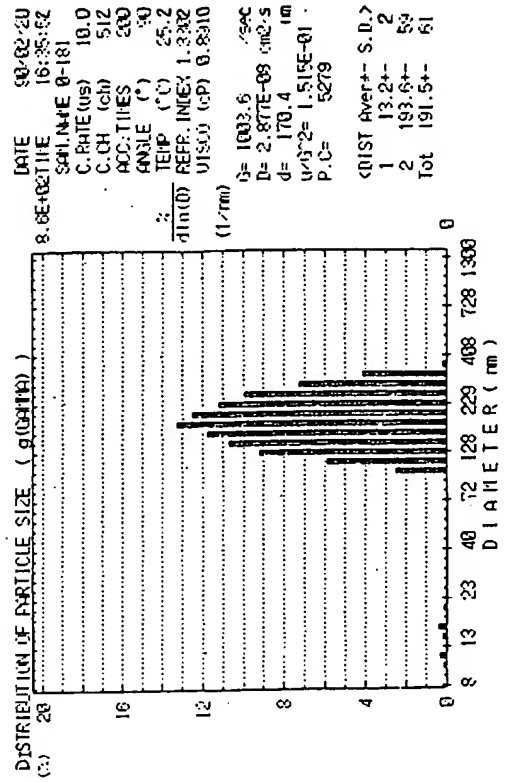
第2図



第5図



第3図




手続補正書



平成2年7月6日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 平成2年特許願第82499号
2. 発明の名称 シリカ粒子を含有するプラスチック顔料及びその製法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住 所 埼玉県 大宮市 大字 染谷750番地
氏 名 三 水 株 式 会 社
代表者 界 衛 
4. 補正命令の日付 平成2年6月26日
5. 補正の対象
明細書の発明の詳細な説明の欄、明細書の図書の簡単な説明の欄
6. 補正の内容
(1)願書に添付した明細書の第2頁1行の「3.明細書を添付3.
発明の詳細な説明」と補正します。



(2)願書に添付した明細書第28頁第4行の「第1図は、芯として用いたコロイダルシリカの粒子分布図、第2図は、実施例1の重合番号O-180の粒子分布図、以下同様に第3図はO-181、第4図はO-182、第5図はO-77の粒子分布図を示す。」を「第1図は実施例5において得られたカタロイドSI-40動的光散乱法による粒子径測定した粒子分布グラフチャート図であり、第2図は実施例5において得られたO-180の動的光散乱法による粒子径測定した粒子分布グラフチャート図であり、第3図は実施例5において得られたO-181の動的光散乱法による粒子径測定した粒子分布グラフチャート図であり、第4図は実施例5において得られたO-182の動的光散乱法による粒子径測定した粒子分布グラフチャート図であり、第5図は実施例5において得られたO-77(参考例)の動的光散乱法による粒子径測定した粒子分布グラフチャート図を示す。」と補正します。